

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-092804

(43)Date of publication of application : 10.04.1998

(51)Int.Cl.

H01L 21/312

H01L 21/316

H01L 21/768

(21)Application number : 08-247556

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 19.09.1996

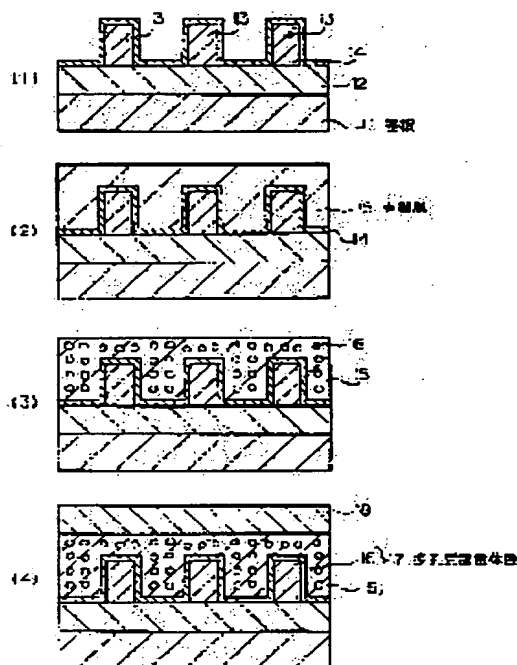
(72)Inventor : HASEGAWA TOSHIAKI

## (54) MANUFACTURE OF POROUS DIELECTRIC FILM

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To stably form a structure having minute air bubbles (cavities) in an organic film, and form a porous dielectric film (permittivity is about 1.2-1.8) whose permittivity is lower than a so-called conventional low permittivity film.

**SOLUTION:** In this method, firstly fluorocarbon resin solvent in solvent is spread on a substrate 11, and a film (organic film 15) is formed. Secondly, the organic film 15 is heat-treated in the following atmosphere, and a porous dielectric film 17 is manufactured; at a temperature higher than the glass transition temperature of fluorocarbon resin and lower than its thermal decomposition temperature, and at a pressure lower than the saturated vapor pressure of the solvent. As the fluorocarbon resin, mixture composed of polytetrafluoroethylene and paradioxole is used.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-92804

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月10日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

H 0 1 L 21/312

H 0 1 L 21/312

M

21/316

21/316

P

21/768

21/90

S

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平8-247556

(22) 出願日

平成8年(1996) 9月19日

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 長谷川 利昭

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ

ー株式会社内

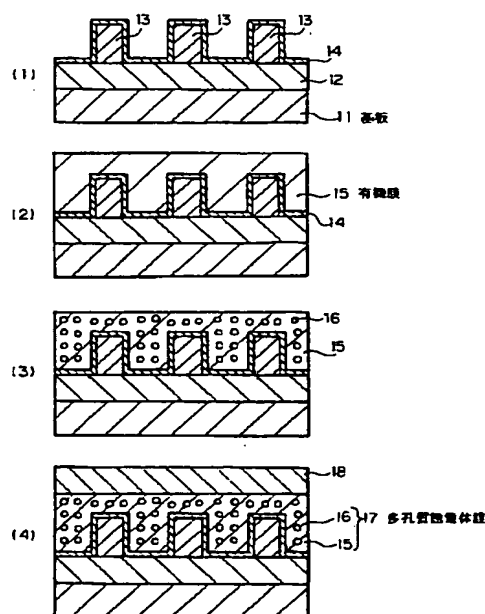
(74) 代理人 弁理士 船橋 國則

(54) 【発明の名称】 多孔質誘電体膜の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 発泡剤を用いて多孔質低誘電率膜を製造すると、気泡の発生が不安定になるため、膜中に微小な気泡を有し、かつ安定的な構造を形成することが困難であった。

【解決手段】 基板11上に、溶媒に溶かしたフルオロカーボン系樹脂を塗布して膜(有機膜15)を形成した後、有機膜15をフルオロカーボン系樹脂のガラス転移温度よりも高くその熱分解温度よりも低い温度雰囲気中、かつこの温度雰囲気における溶媒の飽和蒸気圧よりも低い圧力雰囲気中で熱処理を行って、多孔質誘電体膜17を製造する方法であり、上記フルオロカーボン樹脂には、例えばポリテトラフルオロエチレンおよびパラジオキソールの混合物からなるものを用いる。



本発明に係わる第1実施形態の製造工程図

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 多孔質誘電体膜を形成する方法であって、  
基板上に、溶媒に溶かしたフルオロカーボン系樹脂を塗布して有機膜を形成した後、  
前記有機膜を前記フルオロカーボン系樹脂のガラス転移温度よりも高く該フルオロカーボン系樹脂の熱分解温度よりも低い温度雰囲気で、かつ該温度雰囲気における前記溶媒の飽和蒸気圧よりも低い圧力雰囲気で行うことを特徴とする多孔質誘電体膜の製造方法。

【請求項2】 請求項1記載の多孔質誘電体膜の製造方法において、  
前記フルオロカーボン樹脂はポリテトラフルオロエチレンおよびパラジオキソールの混合物からなることを特徴とする多孔質誘電体膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、多孔質誘電体膜の製造方法に関する。詳しくは、0.25μmルール以下の半導体装置の層間絶縁膜に用いられる多孔質誘電体膜の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】半導体装置の微細化、低消費電力化、高速化等の要求にともない、それらを実現するための手段の一つとして層間絶縁膜の低誘電率化が提案されている。現在提案されている低誘電率膜は、炭素原子やフッ素原子を含有することで誘電率を下げている。現在のところ、誘電率が1.5～2.5程度のものが実現されている。

【0003】炭素原子を含む低誘電率材料では、有機SOG（比誘電率＝3.0～3.5程度）、ポリイミド（比誘電率＝3.0～3.5程度）、ポリバラキシレン（比誘電率＝2.4程度）などが知られている。これらの材料は、①炭素原子、いわゆるアルキル基を材料中に含むことでその材料の密度を下げることで、および、②分子自身の分極率を低くすることで、によって低誘電率（比誘電率＝2.4～3.5程度）になっていると言われている。また、これらの材料は、単に、誘電率が低いだけではなく、半導体装置の材料として不可欠な耐熱性をも有している。有機SOGはシロキサン構造を持つことで、ポリイミドはイミド結合を有することで、ポリバラキシレンはベンゼン環のポリマーとなることで、それぞれ耐熱性が確保されている。

【0004】一方、フッ素原子を含む低誘電率材料は、酸フッ化ケイ素（SiOF）（比誘電率＝3.2～3.7程度）が有名である。この材料は、①シリコン-酸素-シリコン（Si-O-Si）の結合をフッ素原子により終端することでその密度を下げることで、②フッ素自身の分極率が低いこと、などが原因となって誘電率を下げている。当然のことながら、この材料も半導体装置の材

料として不可欠な耐熱性を有している。

【0005】また、最近では半導体装置にとって有害なフッ素を用いずに、既に従来の半導体装置に用いられているホウ素を用いて誘電率を下げるという提案も成されている。ホウ素原子を含む低誘電率材料は、前記フッ素原子を含む低誘電率材料と同様に、①ホウ素自身の分極率が低いこと、②Si-O-Siというネットワークを短くすること、③密度を下げることで、などが原因となって誘電率を下げている。

【0006】そして、上記のような低誘電率材料からなる膜の誘電率をさらに下げようとする提案もなされている。それは、発泡剤を添加した低誘電率材料を用いて膜を形成した後、その膜に熱処理を施すことによって、添加した発泡剤の作用により膜中に気泡を発生させることで、多孔質な低誘電率膜を形成するという製造方法である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従来の多孔質低誘電率膜の製造方法では、発泡剤を用いているため、気泡の発生が不安定になって、膜中にサブクォーターミクロンサイズ以下の微小な気泡を有する構造を、安定な構造となるように形成することができなかった。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するためになされた多孔質誘電率膜の製造方法である。すなわち、溶媒に溶かしたフルオロカーボン系樹脂を基板上に塗布して有機膜を形成した後、その有機膜をフルオロカーボン系樹脂のガラス転移温度よりも高く熱分解温度よりも低い温度雰囲気中、かつその温度雰囲気における上記溶媒の飽和蒸気圧よりも低い圧力雰囲気で行うという製造方法である。

【0009】フルオロカーボン系樹脂のようなガラス転移温度を有する材料は、その材料のガラス転移温度を超えると上記有機膜を構成している分子がブラウン運動を開始すると言われている。そしてブラウン運動が開始されると、有機膜を構成している分子が大きく振動を始め、有機膜中にミクロ（例えばサブクォーターミクロンサイズ以下）な空隙を形成する。そのため、有機膜中の溶媒はその空隙を通ることにより外部へ放出され易くなる。また、有機膜の変形も容易になる。このとき、有機膜を取り巻く雰囲気中を溶媒の飽和蒸気圧よりも低い圧力雰囲気中にする溶媒が気化する。すなわち、有機膜の構成分子から溶媒が脱離する。その際に、有機膜中に小さな気泡（空洞）を生じる。それは溶媒の脱離にともなって溶媒の体積が急激に膨張するためである。言い換えれば、溶媒を気化させるためには溶媒の体積膨張する力が外圧よりも大きい必要がある。そのため、有機膜を取り巻く雰囲気を、その温度雰囲気における溶媒の飽和蒸気圧よりも低い圧力雰囲気中に行っている。なお、有機膜を取り巻く圧力雰囲気は、溶媒の飽和蒸気圧よりも低ければ

よいのではあるが、その下限は現実には工業的な真空となる。この工業的な真空とは、真空ポンプによって真空引きを行って到達できるような圧力雰囲気である。

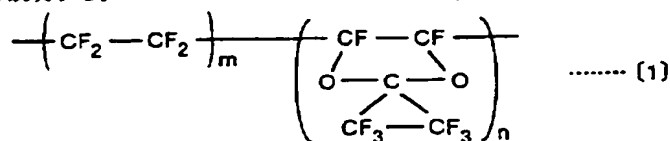
【0010】一方、上記有機膜を取り巻く雰囲気が溶媒の飽和蒸気圧以上の圧力雰囲気であると、溶媒は気化しない。またフルオロカーボン系樹脂のようなガラス転移温度を有する材料は、その材料のガラス転移温度以下にある場合には有機膜を構成している分子がブラウン運動を起こさないで、その内部に存在する溶媒は揮発しない。

【0011】以上の原理を、溶媒に溶かしたフルオロカーボン系樹脂を塗布して形成した有機膜に適用すると、誘電率が1.5程度のいわゆる低誘電率膜を実現することができる。上記フルオロカーボン系樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレンとパラジオキソールの混合物【アモルファステフロンと呼んでいるもので、例えばデュボン社製：テフロンAF（商品名）】を用いる。またアモルファステフロンに溶媒には、フルオロカーボン系溶媒【例えば3M社製：フロリナート（商品名）】を用いる。また、フルオロカーボン系樹脂の種類によってガラス転移温度は150℃～300℃程度の範囲で異なる。したがって、基板温度は、有機膜中でのブラウン運動が活発になるようにフルオロカーボン系樹脂のガラス転移温度よりも例えば20℃～30℃程度高い温度に保つことが好ましい。さらに、熱処理雰囲気は、例えば一般の真空ポンプ（ロータリーポンプ、ドライポンプ等）によって真空中に引くことにより、溶媒の蒸気圧以下の圧力雰囲気になる。そのため、溶媒が揮発し易くなり、その揮発する力で有機膜中にサブミクロンサイズ以下の気泡（空洞）が発生するようになる。

【0012】このようにして、有機膜中にサブミクロンサイズ以下の細かい気泡（空洞）を有する構造を形成することにより、従来の低誘電率膜よりもさらに低い誘電率となる有機膜が安定した状態で形成される。したがって、有機膜中に気泡（空洞）を安定して形成するためには上記本発明の製造方法のように、ガラス転移温度を有する材料を、ガラス転移温度よりも高くその材料の熱分解温度よりも低い温度に加熱した状態で、かつ溶媒の蒸気圧以下の雰囲気中に放置することが必要になる。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の第1実施形態の一例を、図1の製造工程図によって説明する。



（式中、m、nは正の整数）

【0019】その後図1の（3）に示すように、その温 50 度雰囲気における溶媒の飽和蒸気圧よりも低い圧力雰囲気

\*【0014】図1の（1）に示すように、基板（例えばシリコン基板）11上に酸化シリコン膜12を例えば500nmの厚さに形成する。この酸化シリコン膜12の形成方法は、例えばモノシラン（SiH<sub>4</sub>）と酸素（O<sub>2</sub>）とを原料ガスに用いた化学的気相成長（以下CVDという）法によって行う。あるいは、テトラエトキシシラン（TEOS）と酸素（O<sub>2</sub>）ガスを原料ガスに用いたプラズマCVD法によって行う。

【0015】次いで上記酸化シリコン膜12上に金属配線13を形成する。まず配線層（図示省略）を、例えばスパッタリングによって、シリコンを含むアルミニウムで形成する。そしてリソグラフィ技術により金属配線の形成予定領域の配線層上にレジストパターン（図示省略）を形成する。続いてそのレジストパターンをマスクに用いて配線層をエッチングすることによって、上記配線層からなる上記金属配線13を形成する。

【0016】次に、テトラエトキシシランと酸素とを原料ガスに用いたプラズマCVD法によって、上記酸化シリコン膜12上に上記金属配線13を覆う酸化シリコン膜14を、例えば100nmの厚さに形成する。この膜厚は、金属配線13上の膜厚であり、金属配線13間のいわゆるトレンチ部分では上記膜厚よりも薄く形成される。そして上記酸化シリコン膜14は、後に形成されるフルオロカーボン膜から脱離してくるガス【例えばフッ化炭素（C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>）】から、金属配線13を保護する作用を有する。したがって、必ずしも必要ではない。

【0017】次に図1の（2）に示すように、回転塗布法によって、上記酸化シリコン膜14上に、フルオロカーボン系溶媒に溶かしたフルオロカーボン系樹脂を基板11上に塗布し、例えば500nmの厚さの有機膜15を形成した。上記フルオロカーボン系樹脂としては、化学式【1】に示されるような材料であるポリテトラフルオロエチレン系樹脂、例えばガラス転移温度が160℃で熱分解温度が450℃の通称アモルファステフロンと呼ばれているデュボン社製のテフロンAF（商品名）を用いた。このフルオロカーボン系樹脂は、化学式（1）に示す構造を有するものであれば、いかなるものであってもよい。またこのフルオロカーボン系溶媒としては、一例として、3M社製のフロリナート（商品名）と呼ばれているものを用いた。上記回転塗布条件は、例えば回転数を3000rpmとした。

【0018】

\*【化1】

気(ただし工業的な真空よりも高い圧力雰囲気)として、例えば10Paの雰囲気で、かつテフロンAFのガラス転移温度である160℃よりも高くその熱分解温度である420℃よりも低い温度の200℃で5分間のベーキングを行う。このベーキングによって、有機膜15内の溶媒のおよそ99%程度は揮発する。そして溶媒が揮発することによって有機膜15の内部にサブクォータミクロンサイズ以下の細かい気泡(空洞)16が形成される。

【0020】さらに図1の(4)に示すように、溶媒の飽和蒸気圧よりも低い圧力雰囲気(ただし工業的な真空よりも高い圧力雰囲気)として、例えば10Paの雰囲気で、かつテフロンAFのガラス転移温度(160℃)よりも高くその熱分解温度(450℃)よりも低い温度の400℃で30分間のアニーリングを行う。このアニーリングによって、上記有機膜15は、気泡(空洞)16を形成した状態で完全に溶媒が揮発され、硬化して、多孔質誘電体膜17になる。この多孔質誘電体膜17は、1.2~1.8程度の比誘電率を有する。

【0021】その後、上記多孔質誘電体膜17上に酸化シリコン膜18を500nmの厚さに形成する。この酸化シリコン膜18の形成方法は、例えばモノシラン( $\text{SiH}_4$ )と酸素( $\text{O}_2$ )とを原料ガスに用いた化学的気相成長(以下CVDという)法による。あるいは、テトラエトキシシラン( $\text{TEOS}$ )と酸素( $\text{O}_2$ )ガスを原料ガスに用いたプラズマCVD法による。

【0022】上記第1実施形態の製造方法では、溶媒に溶かしたフルオロカーボン系樹脂を塗布して形成した有機膜15をフルオロカーボン系樹脂のガラス転移温度よりも高くその熱分解温度よりも低い温度雰囲気で、かつその温度雰囲気における上記溶媒の飽和蒸気圧よりも低い圧力雰囲気(例えば真空)で熱処理を行うことから、有機膜15中から溶媒が揮発して、有機膜15中にサブクォータミクロンサイズ以下の細かい気泡(空洞)16を有する多孔質誘電体膜17が形成される。

【0023】この気泡(空洞)16が形成される機構は、前記作用の項で説明したのと同様である。すなわち、ガラス転移温度を超える温度でベーキングすることにより、有機膜15を構成している分子がブラウン運動を開始して、分子が大きく振動を始める。そのため、有機膜15中にミクロ(例えばサブクォータミクロンサイズ以下)な空隙が形成され、その空隙を有機膜15中の溶媒が通ることにより外部へ放出され易くなる。このとき、有機膜15の表面側の圧力雰囲気が溶媒の飽和蒸気圧よりも低い圧力(10Pa)であるため、溶媒は気化する。その際に溶媒の体積が急激に膨張するため、有機膜15中に上記気泡(空洞)16を生じる。なお、有機膜15を取り巻く圧力雰囲気は、溶媒の飽和蒸気圧よりも低ければよいが、その下限は現実には工業的な真空となる。この工業的な真空とは、真空ポンプによる真空引

きによって到達できる圧力雰囲気のことである。

【0024】また、ベーキング温度を調整することによって、気泡(空洞)16の大きさを制御することができる。例えば温度を低くすれば気泡(空洞)16は小さくなり、温度を高くすれば気泡(空洞)16は大きくなる。そして安定的に気泡(空洞)16を形成するには、上記ベーキングをフルオロカーボン系樹脂のガラス転移温度よりも20℃~30℃程度高い温度で行うことが好ましい。つまり、その温度範囲では有機膜15中の分子が好適にブラウン運動を始めるので、それによってサブクォータミクロンサイズ以下の気泡(空洞)16が発生し易くなるからである。ちなみに従来は、気泡を形成しないように有機膜15をベーキングしていた。そのベーキング温度はガラス転移温度+10℃以内であった。またベーキング温度が高すぎると気泡(空洞)16が大きくなり、多孔質誘電体膜18の膜質が劣化することになる。

【0025】次に第2実施形態をの一例を、前記図2の製造工程図によって説明する。

【0026】図2の(1)に示すように、前記第1実施形態の図1の(1)で説明したのと同様にして、基板(シリコン基板)11上に酸化シリコン膜12を500nmの厚さに形成した後、その上面に金属配線13を形成する。さらに酸化シリコン膜12上に上記金属配線13を覆う酸化シリコン膜14を例えば100nmの厚さに形成する。

【0027】次に図2の(2)に示すように、酸化二窒素( $\text{N}_2\text{O}$ )ガスをを用いたプラズマを上記酸化シリコン膜14に照射して、酸化シリコン膜14の表面を活性化させる。すなわち、プラズマ照射によって酸化シリコン膜14の表面の酸素原子が取れてダングリングボンドが形成される。そのため、酸化シリコン膜14の表面は反応活性の表面となる。上記プラズマ照射を行うに際しては、一例として平行平板型のプラズマ発生装置を用い、RF(13.56MHz)パワーは300Wに設定して上記プラズマ照射を行った。

【0028】次に図2の(3)に示すように、 $\text{CF}_4$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2$ 、 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OMe})_3$ 、あるいは $\text{CF}_3(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OH})_3$ 、なる化学式で表されるような、いわゆるシランカップリング剤を、回転塗布法によって上記活性化した酸化シリコン膜14の表面に塗布してシランカップリング膜21を形成する。なお、上記化学式中、Meはメチル基を表す。

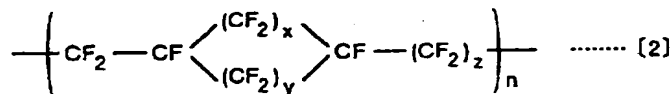
【0029】次に図2の(4)に示すように、前記第1実施形態の図1の(2)~(4)によって説明したのと同様にして、回転塗布法によって、フルオロカーボン系溶媒(例えばフッ素ナート)に溶かした化学式〔1〕で示されるような構造を有するフルオロカーボン系樹脂(例えばテフロンAF)を、シランカップリング剤を塗

布して活性化した上記酸化シリコン膜14上に塗布し、例えば500nmの厚さの有機膜15を形成した。その後、有機膜15をベーキングして、有機膜15中に気泡(空洞)16を形成する。さらに有機膜15をアニーリングして、多孔質誘電体膜17を形成する。次いで多孔質誘電体膜17上に酸化シリコン膜18を例えば500nmの厚さに形成する。

【0030】上記第2実施形態では、前記第1実施形態で説明したのと同様の作用、効果が得られるとともに、酸化シリコン膜14の表面をプラズマ照射して活性化した後、シランカップリング剤を塗布し、それから、上記酸化シリコン膜14上に有機膜15を形成したこと

から、有機膜15と酸化シリコン膜14との密着性が高められる。

【0031】次に第3実施形態を説明する。この第3実



(式中、x、y、zは正の整数、nは正の整数)

【0034】まず、上記シクロポリマライズドフロリネーテッドポリマー系樹脂(サイトップ)をフルオロカーボン系溶媒(例えばフロリナート)に溶かす。そして回転塗布法によって、上記フロリナートに溶かしたサイトップを基板上に塗布し、例えば500nmの厚さの有機膜を形成する。上記回転塗布条件は、例えば回転数を3000rpmとした。その後、その温度雰囲気における溶媒の飽和蒸気圧よりも低い圧力雰囲気(ただし工業的真空よりも高い圧力雰囲気)として、例えば10Paの

雰囲気中で、かつサイトップのガラス転移温度である120℃よりも高くその熱分解温度である420℃よりも低い温度の150℃で5分間のベーキングを行う。このベーキングによって、有機膜内の溶媒のおよそ99%程度は揮発する。そして溶媒が揮発することによって有機膜の内部にサブミクロンサイズ以下の細かい気泡(空洞)が形成される。

【0035】さらに溶媒の飽和蒸気圧よりも低い圧力雰囲気(ただし工業的真空よりも高い圧力雰囲気)とし

て、例えば10Paの雰囲気中で、かつサイトップのガラス転移温度(120℃)よりも高くその熱分解温度(450℃)よりも低い温度の300℃で30分間のアニーリングを行う。このアニーリングによって、上記有機膜は、気泡(空洞)を形成した状態で完全に溶媒が揮発さ

\* 施形態は、前記第1実施形態または前記第2実施形態において多孔質誘電体膜17の形成方法のみが異なる。したがって、ここでは、多孔質誘電体膜17の形成方法のみを説明する。

【0032】フルオロカーボン系樹脂には、化学式〔2〕に示す構造を有するようなシクロポリマライズドフロリネーテッドポリマー系樹脂(例えばサイトップ(商品名))を用い、溶媒にはフルオロカーボン系溶媒(例えば3M社製:フロリナート(商品名))を用いる。上記フルオロカーボン系樹脂は、シクロポリマライズドフロリネーテッドポリマー系樹脂に限定されることはなく、化学式〔2〕に示されるような構造を有する材料であればよい。

【0033】

〔化2〕

れて硬化し、多孔質誘電体膜になる。この多孔質誘電体膜は、1.2~1.8程度の比誘電率を有する。

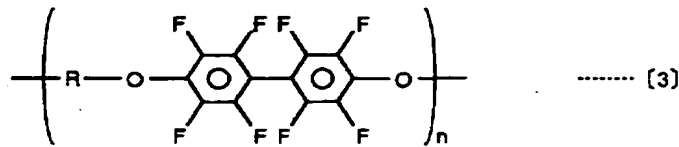
【0036】上記第3実施形態では、前記第1実施形態で説明したのと同様の作用、効果が得られる。また、前記第2実施形態のように、プラズマ照射による活性化処理およびシランカップリング剤の塗布を行えば、前記第2実施形態で説明したのと同様の作用、効果が得られる。

【0037】次に第4実施形態を説明する。この第4実施形態は、前記第3実施形態と同様に前記第1実施形態または前記第2実施形態において多孔質誘電体膜の形成方法のみが異なる。したがって、ここでは、多孔質誘電体膜の形成方法のみを説明する。

【0038】フルオロカーボン系樹脂には化学式〔3〕に示す構造を有するようなフッ化ポリアリルエーテル系樹脂(例えばFLARE(商品名))を用い、溶媒にはフルオロカーボン系溶媒(例えば3M社製:フロリナート(商品名))を用いる。上記フルオロカーボン系樹脂は、フッ化ポリアリルエーテル系樹脂に限定されることはなく、化学式〔3〕に示されるような構造を持つ材料であればよい。

【0039】

〔化3〕



(式中、Rはアルキル基、nは正の整数)

【0040】まず、上記フッ化ポリアリルエーテル系樹脂〔例えばFLARE（商品名）〕をフルオロカーボン系溶媒〔例えばフロリナート（商品名）〕に溶かす。そして回転塗布法によって、上記フロリナートに溶かしたFLAREを基板上に塗布し、例えば500nmの厚さの有機膜を形成する。上記回転塗布条件は、例えば回転数を3000rpmとした。その後、その温度雰囲気における溶媒の飽和蒸気圧よりも低い圧力雰囲気（ただし工業的真空よりも高い圧力雰囲気）として、例えば10Paの雰囲気で、かつサイトップのガラス転移温度である260℃よりも高くその熱分解温度である500℃よりも低い温度の350℃で5分間のベーキングを行う。このベーキングによって、有機膜内の溶媒のおよそ99%程度は揮発する。そして溶媒が揮発することによって有機膜の内部にサブミクロンサイズ以下の細かい気泡（空洞）が形成される。

【0041】さらに溶媒の飽和蒸気圧よりも低い圧力雰囲気（ただし工業的真空よりも高い圧力雰囲気）として、例えば10Paの雰囲気で、かつサイトップのガラス転移温度（260℃）よりも高くその熱分解温度（500℃）よりも低い温度の450℃で30分間のアニーリングを行う。このアニーリングによって、上記有機膜は、気泡（空洞）を形成した状態で完全に溶媒が揮発されて硬化し、多孔質誘電体膜になる。この多孔質誘電体膜は、1.2～1.8程度の比誘電率を有する。

【0042】なお、上記FLAREには熱分解温度が500℃程度のものを用いたが、半導体装置の製造プロセスでは、アルミニウム（Al）配線を形成した後の工程では、通常、450℃以下の温度の熱工程しか行えない。

い。そのため、上記アニーリングは450℃で行った。

【0043】上記第4実施形態では、前記第1実施形態で説明したのと同様の作用、効果が得られる。また、前記第2実施形態のように、プラズマ照射による活性化処理およびシランカップリング剤の塗布を行えば、前記第2実施形態で説明したのと同様の作用、効果が得られる。

【0044】

【発明の効果】以上、説明したように本発明によれば、溶媒に溶かしたフルオロカーボン系樹脂を基板上に塗布して形成した有機膜を、フルオロカーボン系樹脂のガラス転移温度よりも高く熱分解温度よりも低い温度雰囲気中で熱処理を行うので、有機膜中にミクロな空隙が形成され、有機膜中の溶媒はその空隙を通ることにより外部へ放出され易くなる。しかも上記温度雰囲気における圧力雰囲気は上記溶媒の飽和蒸気圧よりも低い状態になっているので、溶媒は気化され、有機膜中に小さな気泡（空洞）を生じさせることができる。よって、有機膜中にミクロな気泡（空洞）を有する構造を安定的に形成することができ、かつ従来のいわゆる低誘電率膜よりも比誘電率が低い多孔質誘電体膜（比誘電率1.2～1.8程度）を形成することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

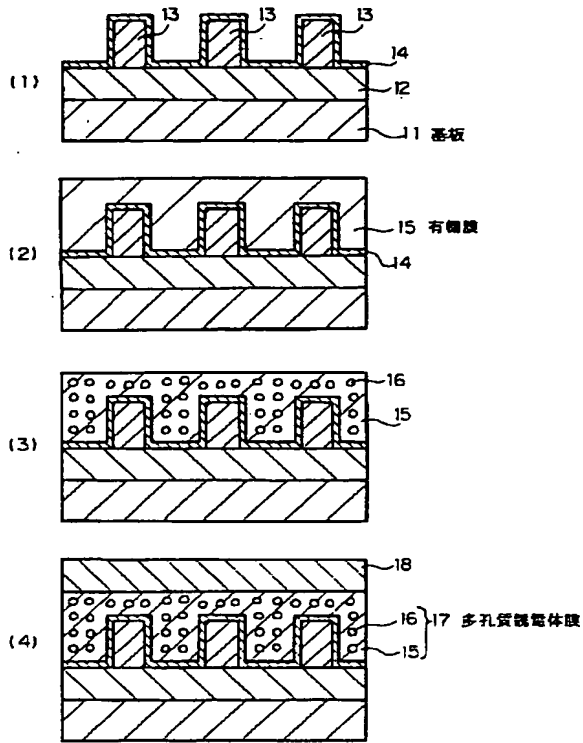
【図1】本発明に係わる第1実施形態の製造工程図である。

【図2】第2実施形態の製造工程図である。

【符号の説明】

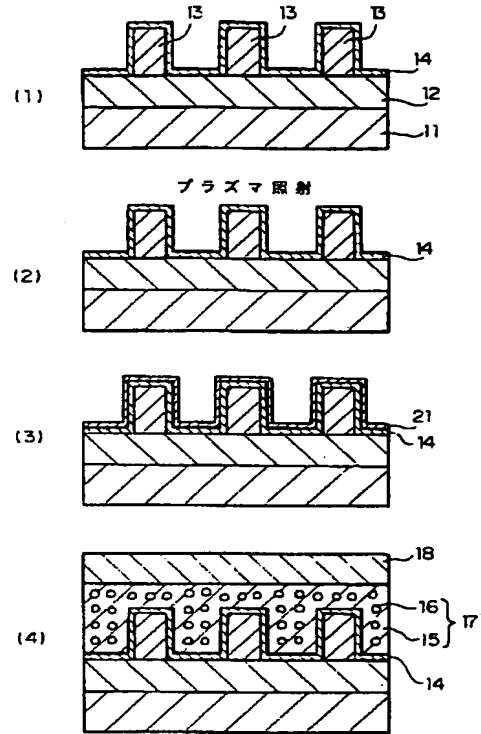
11 基板    15 有機膜    17 多孔質誘電体膜

【図1】



本発明に係わる第1実施形態の製造工程図

【図2】



本発明に係わる第2実施形態の製造工程図